

KOMONOMEERI JA SILLÄ POLYMEROINTIVAIHEESSA STABILOITU
POLYMEERI

Esillä olevan keksinnön kohteena on patentti-
5 vaatimuksen 1 johdanto-osassa määritelty E-
vitamiinijohdannainen tai sen kanssa analoginen yhdis-
te, patenttivaatimuksen 15 johdanto-osassa määritelty
em. johdannaisen valmistusmenetelmä ja patenttivaati-
muksessa 16 määritelty käyttö sekä patenttivaatimuksen
10 17 johdanto-osassa määritelty stabiloitettu kopolymeeri
ja patenttivaatimuksen 24 johdanto-osassa määritelty
stabiloidun kopolymerin valmistusmenetelmä.

Julkaisusta FI 92212 on tunnettua stabiilin
 α -olefiinipolymerin valmistusmenetelmä Ziegler-Natta
15 -tyyppisellä katalyytillä, jossa α -olefiini reagoi
kompleksin kanssa, johon kuuluu jokin jaksollisen jär-
jestelmän ryhmän I-IV metalli ja siihen heteroatomilla
ligandiksi koordinoitunut α -alkenyyli-substituoitu sta-
bilisaattori. Katalyytti on kiinnitetty magnesiumkan-
20 tajaan, ja stabilisaattoriligandin stabilisaattori-
jäännösoosan ja polymerointifunktionaalisen tyydytty-
mättömän sidoksen välillä on oltava vähintään 5 hiilen
pituinen ketju.

Edelleen julkaisusta DE 1947590 on tunnettua
25 hiilivetyypohjaisen steerisesti suojatun hydroksyyli-
ryhmän sisältävän komponentin, johon on liittynyt vä-
hintään kahden hiiliatomin etäisyydellä α -
vinyyliryhmä, kopolymeroiminen olefiinien polymeroin-
tiolosuhteissa vanhan sukupolven Ziegler-Natta -
30 katalyytin läsnäollessa. Ongelmana on ollut heikko po-
lymerointiaktiivisuus.

Yleisesti tunnettua on suorittaa polyolefiinien
polymerointi Ziegler-Natta -tyyppisten katalyytti-
tien avulla. Katalyytti koostuu metalliorgaanisesta
35 yhdisteestä, jossa prokatalyyttinä on tyyppillisesti
ryhmän IV, V, VI tai VII siirtymämetallin ainakin
osittain pelkistetty yhdiste, tavallisesti esim. ti-

taanin tai zirkoniumin yhdiste, ja kokatalyyttinä alkalimetallin, maa-alkalimetallin, sinkin tai alumiinin metallo-orgaaninen yhdiste, esim. trietyylialumiini ja dietyylimagnesium. Esimerkkinä tällaisesta katalyyttistä on titaanikloridin ja trietyylialumiinin yhdistelmä. Aktiivisuus kasvaa huomattavasti, kun em. komponentit on kiinnitetty kiinteään kantajaan, esim. $MgCl_2$. Ziegler-Natta -katalyyteille on ominaista niiden kyky antaa polymeerille katalyytin hiukkasmuoto polymeroinnissa, jolloin saadaan aikaan 0,2 - 5 mm polymeeripartikkeleita. Syntyvä polymeeripartikkeli on huokoinen, ja ilman stabiilisuutta lisäävää lisäainetta se hajoaa kemiallisesti käytössä.

On tunnettua käyttää lisäaineena suuren moolimassan omaavaa stabilisaattoria, esim. tert-butyyllifenolin ja pentaerytrolin derivaattoja. Edelleen on tunnettua käyttää polymeeripohjaisia ja oligomeerisiä molekyylejä. Rajoituksena on kuitenkin liukoisuuden huonontuminen polymeeriin. Substituoidut fenolit ja aromaattiset amiinit ovat paljon käytettyjä antioksidantteja. Tavallisesti polymerointireaktorin jälkeen syntynyt polymeerituote sulatetaan ns. ekstruderivaiheessa, ja sulatettuun tuotteeseen lisätään stabiilisuutta parantavia lisäaineita, jonka jälkeen tuote granuloidaan.

Edelleen ns. metalloseenikatalyyttien käyttö teollisuudessa on tunnettua. Kyseisiä katalyyttejä on käytetty 1990-luvun alusta alkaen polymerointiprosesseissa Ziegler-Natta -katalyyttien rinnalla tai niitä korvaten. Metalloseenikatalyytit perustuvat ns. sandwich-rakenteeseen, jossa metallikeskus, esim. zirkonium-metalli, on kahden syklopentadienyylirenkaan välissä (bis-klorozirkonoseeni), ja rakenteen johdannaisiin. Metalloseenikatalyytit ovat joissakin tapauksissa nostaneet polymerointiaktiivisuutta myös sellaisilla komonomeereilla, jotka ovat aikaisemmin olleet vaikeasti kopolymeroitavissa. Näin ollen metalloseenien

käyttö on lisääntynyt erilaisissa teollisuussovelluksissa.

5 Ongelmana tunnetuissa menetelmissä on stabi-
loivan lisäaineen lisääminen tuotteeseen ekstruuderivaiheessa, jolloin ei ole pystytty hyödyntämään partikkelimaista tuotetta valmistavaa katalyyttiä ja polymerointiprosessia stabiilisuusongelman vuoksi.

10 Edelleen ongelmana on polymeerituotteen lisä-
aineiden häviäminen käytön aikana. Yhtenä syynä tähän on stabiilisuutta parantavien lisäaineiden kulkeutuminen tuotteen pinnalle, jolloin stabiilisuusvaikutus pienenee ja häviää ajan mittaan ja lisäaineet saattavat joutua kosketuksiin esim. elintarvikkeiden kanssa. Lisäksi joillakin lisäaineilla on havaittu olevan estrogeenisia vaikutuksia. Tuotteen lisäainehävikkiin
15 saattaa vaikuttaa myös esim. työstön aikainen haihtuminen tai pesun aikainen liukeneminen.

Edelleen ongelmana on lisäaineiden epätasainen jakaantuminen polymeerituotteessa. Epätasaisen jakaantumisen voi aiheuttaa esim. stabilisaattoreiden korkeasta polaarisuudesta johtuva yhteensopimattomuus parafiinityyppisten hiilivetypohjaisten polymeerien kanssa. Lisäksi lisättävän stabilisaattorin määrää polylefiineihin on pitänyt rajoittaa johtuen lisäaineiden
25 pyrkimyksestä kiteytyä.

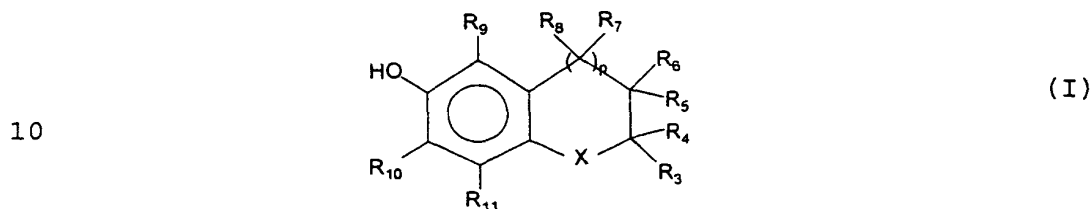
Lisäksi ongelmana on tuotteen huono saanto ja tuotteen ataktisuus Ziegler-Natta -katalyytillä tapahtuvassa polymeroinnissa.

Keksinnön tarkoituksena on poistaa edellä
30 mainitut ongelmat ja tuoda esiin uusi käyttökelpoinen komonomeeri, jolla on stabiloiva vaikutus. Edelleen keksinnön tarkoituksena on tuoda esiin kopolymeeri, joka on stabiloitu polymerointivaiheessa.

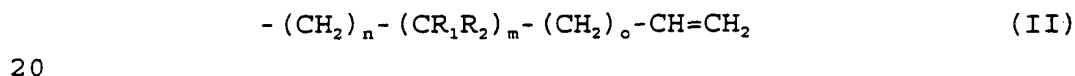
Keksinnön mukaiselle E-vitamiinijohdannaiselle tai sen kanssa analogiselle yhdisteelle sekä
35 sen valmistusmenetelmälle sekä stabiloidulle kopoly-

meerille ja sen valmistusmenetelmälle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksissa.

Keksinnön mukaisella E-vitamiinijohdannaisella tai sen kanssa analogisella, so. rakenteeltaan
5 vastaavalla, yhdisteellä on kaava (I)



jossa X on happi- tai rikkiatomi, p on kokonaisluku 0 tai 1 ja $R_3 - R_{11}$ ovat samoja tai erilaisia ryhmiä valittuna joukosta vety, C_{1-6} alkyyli tai α -alkeeni, jolla on kaava (II)



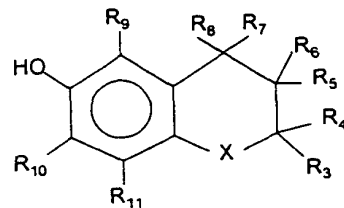
jossa n, m ja o ovat toisistaan riippumatta kokonaislukuja 0 - 4 ja R_1 ja R_2 ovat samoja tai erilaisia ryhmiä valittuna joukosta vety tai C_{1-6} alkyyli tai C_{1-6} alkeeni, jotka voivat olla substituoituja aro-

25 maattisella renkaalla, esim. styreenijohdannaisella, tai R_7 ja R_8 ovat yhdessä happiatomi ja/tai R_4 ja R_5 ja/tai R_{10} ja R_{11} muodostavat yhdessä hiiliatomien kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, bentseenirenkaan, joka voi olla substituoitu ryhmällä valittuna joukosta
30 vety, C_{1-6} alkyyli tai α -alkeeni.

C_{1-6} alkyyli tai C_{1-6} alkeeni tarkoittaa haarautumatonta tai haarautunutta hiilivetyketjua, joka sisältää 1 - 6 hiiliatomia.

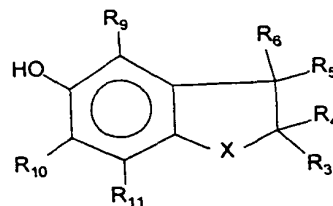
Keksinnön eräässä sovelluksessa johdannaisella on kaava (III)

35



(III)

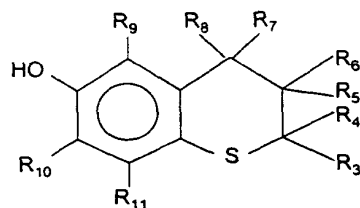
tai kaava (IV)



(IV)

jossa X on happi- tai rikkiatomi ja $R_3 - R_{11}$ ovat samoja tai erilaisia ryhmiä valittuna joukosta vety, C_{1-6} alkyyli tai α -alkeeni, jolla on kaava (II).

Keksinnön eräässä sovelluksessa johdannaisella on kaava (V)



(V)

jossa $R_3 - R_{11}$ ovat samoja tai erilaisia ryhmiä valittuna joukosta vety, C_{1-6} alkyyli tai α -alkeeni, jolla on kaava (II),

tai R_7 ja R_8 ovat yhdessä happiatomi ja/tai R_4 ja R_5 ja/tai R_{10} ja R_{11} muodostavat yhdessä hiiliatomien kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, bentseenirenkaan, joka voi olla substituoitu ryhmillä valittuna joukosta vety, C_{1-6} alkyyli tai α -alkeeni.

Keksinnön mukaisella E-vitamiinijohdannaisella tai sen kanssa analogisella yhdisteellä on edul-

lisesti rakenne, joka sisältää vähintään yhden fuusi-
oituneen bentseenirenkaan ja heteroatomin sisältävän
renkaan, ja niihin liittyneen α -alkeeniketjun. Hetero-
atomi, kuten happi- tai rikkiatomi, ja hydroksiryhmä
5 ovat edullisesti sitoutuneet heterosyklin bent-
seenirenkaan vastakkaisille puolille, jolloin syntyy
yhdisteen stabiloiva vaikutus.

Erään ryhmän keksinnön mukaisia E-
vitamiinijohdannaisia muodostavat kaavan (III) tai
10 (IV) mukaiset yhdisteet, jossa toinen heterosyklin 2-
aseman ryhmistä R_3 ja R_4 tai 3-aseman ryhmistä R_5 ja R_6
on vety tai C_{1-6} alkyyli ja toinen kaavan (II) mukainen
 α -alkeeni, $R_7 - R_{11}$ ovat vetyjä tai C_{1-6} alkyyileja ja ko-
konaislukujen m , n ja o summa on 1 - 12 ja R_1 ja R_2
15 ovat kuten edellä on määriteltty.

Eräs edullinen ryhmä keksinnön mukaisia yh-
disteitä ovat yhdisteet (III) tai (IV), jossa toinen
heterosyklin 2-aseman ryhmistä R_3 ja R_4 tai heterosyk-
lin 3-aseman ryhmistä R_5 ja R_6 on vety tai C_{1-6} alkyyli
20 ja toinen kaavan (II) mukainen α -alkeeni, jossa $n + m$
+ o on kokonaisluku 1 - 6 ja R_1 ja R_2 ovat vetyjä, ja
 $R_9 - R_{11}$ ovat C_{1-6} alkyyileja. Eräässä sovelluksessa joh-
dannainen on kaavan (III) mukainen yhdiste, jossa X on
happi, toinen ryhmistä R_3 ja R_4 on metyyliiryhmä ja toi-
nen on kaavan (II) mukainen α -alkeeni, jossa $m + n + o$
25 on 1 tai 2 ja R_1 ja R_2 ovat vetyjä, $R_5 - R_8$ ovat vetyjä
ja $R_9 - R_{11}$ ovat metyylejä. R_3 tai R_4 voi vaihtoehtoi-
sesti olla vety metyyliiryhmän sijaan. Eräässä sovel-
luksessa johdannainen on kaavan (IV) mukainen yhdiste,
30 jossa X on happi, $R_1 - R_4$ ovat vetyjä, toinen ryhmistä
 R_5 ja R_6 on kaavan (II) mukainen α -alkeeni, jossa $m + n$
+ o on 4, ja $R_9 - R_{11}$ ovat metyyliiryhmiä.

Erään toisen ryhmän keksinnön mukaisia E-
vitamiinijohdannaisia muodostavat kaavan (III) tai
35 (IV) mukaiset yhdisteet, jossa yksi heterosyklin 5, 7
ja 8-aseman (kaava III) tai 4, 6 ja 7-aseman (kaava
IV) ryhmistä $R_9 - R_{11}$ on kaavan (II) mukainen α -alkeeni

ja kaksi ryhmistä ovat vetyjä tai C_{1-6} alkyyyleja, $R_3 - R_8$ ovat vetyjä tai C_{1-6} alkyyyleja, ja kokonaislukujen m , n ja o summa on välillä 1 - 12 ja R_1 ja R_2 ovat kuten edellä on määritelty.

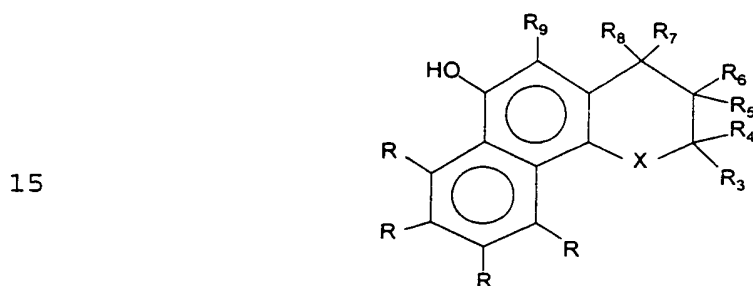
- 5 Eräs edullinen ryhmä keksinnön mukaisia yhdisteitä ovat yhdisteet (III) tai (IV), jossa R_9 heterosyklin 5-asemassa (kaava III) tai 4-asemassa (kaava IV) on kaavan (II) mukainen α -alkeeni, jossa kokonaisluku n on 0 tai 1, m on 0 tai 1 ja o on 1 - 4 ja R_1 ja
- 10 R_2 ovat vetyjä tai C_{1-6} alkyyyleja. R_{10} ja R_{11} ovat vetyjä tai C_{1-6} alkyyyleja. Edullisesti kaavan (III) mukaisessa johdannaisessa X on happi, $R_1 - R_4$ ja $R_{10} - R_{11}$ ovat metyyliä, $R_5 - R_8$ ovat vetyjä ja R_9 on kaavan (II) mukainen α -alkeeni, jossa n on 0, m on 1 ja o on 3.
- 15 Eräässä sovelluksessa johdannainen on kaavan (III) mukainen yhdiste, jossa X on happi, $R_3 - R_4$ ja $R_{10} - R_{11}$ ovat metyyliryhmiä, $R_5 - R_8$ ovat vetyjä ja R_9 on kaavan (II) mukainen α -alkeeni, jossa m on 0 ja $n + o$ on 1.

- Kaavan (III) mukaisista E-vitamiinijohdannaisista mainittakoon 6-hydroksi-2,5,7,8-tetrametyyli-2-(but-3-enyyli)-kromaani, 6-hydroksi-2,5,7,8-tetrametyyli-2-(prop-2-enyyli)-kromaani, 6-hydroksi-2,2,7,8-tetrametyyli-5-(1,1-dimetyyli-heks-5-enyyli)-kromaani ja 6-hydroksi-2,2,7,8-tetrametyyli-5-(prop-2-
- 25 enyyli)-kromaani. Kaavan (IV) mukaisista E-vitamiinijohdannaisista mainittakoon 5-hydroksi-4,6,7-trimetyyli-3-(heks-5-enyyli)-bentsofuraani.

- Keksinnön eräässä sovelluksessa E-vitamiinijohdannaisen kanssa analoginen yhdiste on
- 30 kaavan (V) mukainen yhdiste, jossa yksi ryhmistä $R_9 - R_{11}$ on kaavan (II) mukainen α -alkeeni ja muut ryhmistä ovat vetyjä tai C_{1-6} alkyyyleja ja $R_3 - R_8$ ovat vetyjä tai C_{1-6} alkyyyleja. Vaihtoehtoisesti R_7 ja R_8 ovat yhdessä happiatomi ja/tai R_4 ja R_5 muodostavat yhdessä hiili-
- 35 liatomien kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, bentseenirenkaan. Eräässä edullisessa sovelluksessa R_{10} on kaavan (II) mukainen α -alkeeni, jossa n on 0 tai 1, m

on 0 tai 1 ja o on kokonaisluku 1 - 4 ja R_1 ja R_2 ovat metyyli-ryhmiä, R_9 on C_{1-6} -alkyyli, R_{11} on vety, R_7 ja R_8 ovat yhdessä happiatomi ja R_4 ja R_5 muodostavat yhdessä hiiliatomien kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, bentseenirenkaan. Kaavan (V) mukainen yhdiste voi olla esim. tioksantoonijohdannainen, kuten hydroksitioksantoonijohdannainen.

Keksinnön mukaisella johdannaisella voi luonnollisesti olla minkälainen tahansa vastaava rakenne
10 kuin mitä on edellä esitetty, esim.



Kaavan (I) mukainen E-vitamiinijohdannainen
20 tai sen kanssa analoginen yhdiste valmistetaan käyttäen sopivia orgaanisen kemian synteesimenetelmiä.

Keksinnön mukainen E-vitamiinijohdannainen tai sen kanssa analoginen yhdiste (I) voidaan valmistaa esim.

25 A) antamalla hydrokinonijohdannaisen reagoida sopivan tertiäärisen tyydyttymättömän alkoholin tai tiolin kanssa.

Menetelmässä A) voidaan valmistaa kaavan (I) mukainen yhdiste suoraan antamalla hydrokinonijohdannaisen, kuten mono-, di- tai trialkyylihydrokinonin,
30 esim. dimetyyli- tai trimetyylihydrokinonin, reagoida sopivan tyydyttymättömän alkoholin, kuten alka-dienolin, esim. 2,7-oktadien-1-olin tai 3-metyyli-1,6-heptadien-3-olin, tai tiolin kanssa sopivassa liuottimessa. Valinnaisesti menetelmän A) mukaan ensimmäisessä vaiheessa voidaan valmistaa (halogeeni-alkyyli)-ryhmän tai vastaavan ryhmän sisältävä välituote anta-

mallalla hydrokinonijohdannaisen reagoida sopivan tyydyttymättömän alkoholin, kuten 2-alkyyli-alka-1,x-dien-3-olin, esim. 3-metyylihept-1,6-dien-3-olin tai 3-alkyyli-x-halogeeni-alk-1-en-3-olin, esim. 3-metyyli-
5 5-kloori-pent-1-en-3-olin, tai tiolin kanssa sopivan katalyytin läsnäollessa sopivassa liuottimessa. Toisessa vaiheessa valmistetaan kaavan (I) mukainen yhdiste lohkaisemalla välituotteen halogeenialkyyli-ryhmästä tai vastaavasta ryhmästä vetyhalogenidi tai
10 vastaava yhdiste emäksen läsnäollessa. Sopiva katalyytti on esim. metallihalidi kuten alumiinikloridi ja sinkkikloridi. Sopivia liuottimia ovat esim. hapot, kuten muurahaishappo, rikkihappo tai vastaava, tetrahydrofuraani (THF) ja dikloorimetaani. Sopiva emäs on
15 esimerkiksi 1,8-diatsabisyklo(5.4.0)undek-7-eeni (DBU).

Keksinnön mukainen E-vitamiinijohdannainen tai sen kanssa analoginen yhdiste (I), voidaan valmistaa esim.

20 B) antamalla hydrokinonijohdannaisen reagoida sopivan tyydyttymättömän alkoholin tai tiolin kanssa ja liittämällä α -alkyleeni muodostuneeseen fuusioituneeseen heterosyklijohdannaiseen.

Menetelmän B) ensimmäisessä vaiheessa voidaan
25 valmistaa fuusioitunut heterosyklijohdannainen antamalla hydrokinonijohdannaisen, kuten mono-, di- tai trialkyylihydrokinonin, esim. dimetyyli- tai trimetyylihydrokinonin, reagoida sopivan tertiäärisen tyydyttymättömän alkoholin, kuten 3-alkyyli-alk-1-en-3-olin
30 esim. 3-metyyli-but-1-en-3-olin tai tiolin kanssa, sopivan katalyytin läsnäollessa sopivassa liuottimessa. Sopiva katalyytti on esim. metallihalidi, kuten alumiinikloridi ja sinkkikloridi. Sopivia liuottimia ovat esim. tetrahydrofuraani (THF) ja dikloorimetaani ja
35 hapot, esim. muurahaishappo. Menetelmän toisessa vaiheessa kaavan (II) mukainen α -alkeeni liitetään heterosyklijohdannaiseen happamissa olosuhteissa.

Keksinnön mukaista E-vitamiinijohdannaisista tai sen kanssa analogista yhdistettä käytetään edullisesti stabiloivana komonomeerinä, so. stabilisaattorina, kopolymeroinnissa stabiloidun kopolymerin valmistamiseksi. Stabilisaattorin tarkoituksena on estää ja vähentää lämmön, UV-säteilyn, hapen ja/tai otsonin vahingollista vaikutusta kopolymerissa.

Stabiloitu kopolymeri on muodostettu ainakin yhdestä monomeerilajista ja stabiloivasta komonomeeristä. Edullisesti kyseinen monomeeri on olefiini ja/tai syklinen ja/tai aromaattinen α -alkeeniketjun sisältävä yhdiste. Olefiinimonomeeri voi olla esim. eteeni, propeeni, 1-buteeni, isobuteeni ja/tai 4-metyyli-1-penteeni tms. tai niiden seos. Aromaattinen yhdiste voi olla styreeni. Luonnollisesti monomeeri voi olla minkäläinen tahansa. Stabiloiva komonomeeri on E-vitamiinijohdannainen tai sen kanssa analoginen yhdiste, jolla on kaava (I) ja jolla on selkeästi stabiloiva vaikutus ja joka on polymeroitavissa normaaleissa polymerointiolosuhteissa. Stabiloiva komonomeeri voi olla esim. kromaani-, bentsofuraani- tai hydroksitioksantoonin johdannainen.

Keksinnön mukainen komonomeeri, so. stabilisaattori, on edullisesti sitoutunut α -alkeeniketjustaan kemiallisesti kopolymeriin.

Keksinnön eräässä edullisessa sovelluksessa kopolymeriin kuuluu yksi olefiini- tai styreenimonomeerilaji ja keksinnön mukainen E-vitamiinijohdannainen tai sen kanssa analoginen yhdiste, jolla on kaava (III), (IV) tai (V).

Edullisesti kopolymeri kuuluu ns. additiopolymeereihin. Additiopolymeerin muodostuessa ei synny mitään pienimolekyyllisiä sivutuotteita, so. polymeerin rakenneyksiköllä on monomeerien koostumus. Monomeereillä voi olla lineaarinen tai haaroittunut hiilivetyketju, ja ne sisältävät ainakin yhden kaksoissidoksen, jonka avulla polymeroitumisreaktio tapahtuu.

Kopolymeerissä eri monomeerilajit voivat olla järjestäytyneet eri tavoin, esim. säännöllisesti, kuten vuorottain, segmenttinä tms. tavalla. Monomeerit voivat olla myös järjestäytyneet säännöttömästi. Edullisesti kopolymerin rakenne on pääosin säännöllinen, kuten isotaktinen tai syndiotaktinen, mikä on tyypillistä, kun monomeerejä polymeroidaan metalloseeni- tai Ziegler-Natta-katalyyteillä (stereospesifinen polymerointi). Etenkin metalloseenikatalyyteillä tapahtuvan polymeroinnin tuotteille on ominaista syndiotaktinen muoto. Polymerin kiteytymisominaisuudet riippuvat mm. rakenteen säännöllisyydestä. Polymerissä voi kuitenkin olla ataktisia osia tai se voi olla kokonaan ataktinen.

Keksinnön mukaisessa stabiloidun kopolymerin valmistusmenetelmässä kopolymeroidaan ainakin yhtä monomeerilajia ja stabiloivaa komonomeeriä katalyytin läsnäollessa sinänsä tunnetussa yksi- tai monivaiheisessa polymerointiprosessissa, esim. saostus-, liuos- tai kaasufaasipolymeroinnin avulla, jota ei kuvata tässä yhteydessä tarkemmin.

Erään sovelluksen mukaisesti kopolymeroinnissa katalyyttinä käytetään edullisesti sinänsä tunnettua, esim. liuosmaista tai kiinteää metalloseenikatalyyttiä tai sen derivaattaa, joka on muodostettu siirtymämetallien johdannaisista, mukaan lukien lantanidit. Parhaimpia siirtymämetalleja katalyyttien valmistamiseksi ovat ryhmiin 3 ja 4 kuuluvat siirtymämetallit sekä lantanideista sellaiset, joiden hapetusluku +2, +3 tai +4. Edullisesti metalloseenikomponentit sisältävät 1 - 3 π -sidoksen omaavaa anionista tai neutraalia ryhmää. Katalyytin aktiivisuuden parantamiseksi käytetään yleisesti kokatalyyttiä, joka usein on metyyialumoksaani (MAO). Edullisemmin MAO voidaan korvata esim. booria sisältävillä yhdisteillä, esim. tri(hydrokarbyyli)boori ja sen halogenoidut derivatat. Kokatalyyttinä voidaan käyttää esim. tetrafenyy-

liboraattia. Keksinnön mukaisessa kopolymerointimenetelmässä voidaan käyttää esim. patenttihakemuksessa FI 941662 esitetyn tyyppistä metalloseenikatalyyttiä. Luonnollisesti myös muita alalla käytettyjä katalyyttejä voidaan käyttää kyseisessä kopolymerointimenetelmässä. Katalyyttiin voi kuulua kiinteä kantaja. Kantajana voi olla mikä tahansa kantaja-materiaali, jota ei kuvata tässä yksityiskohtaisemmin.

Keksinnön eräässä sovelluksessa kopolymeroinnissa käytettävä katalyytti sisältää π -syklopentadienyylisiirtymämetalliyhdistettä ja alumoksaaniyhdistettä. Vaihtoehtoisessa sovelluksessa katalyytti sisältää π -syklopentadienyylisiirtymämetalliyhdistettä ja booria sisältävää yhdistettä.

Eräässä sovelluksessa stabiloiva komonomeeri on kompleksoitu, esim. heteroatomistaan, kemiallisesti katalyyttiin, jolloin se on sitoutunut kemiallisella sidoksella katalyytiin esim. Zr-atomiin. Luonnollisesti komonomeeri voi olla myös sellaisenaan tai sekoitettuna muiden monomeerien kanssa esim. polymerointiliuoksessa polymerointivaiheen aikana.

Polymerointivaiheessa stabiloiva komonomeeri ja monomeerit, esim. olefiini- ja/tai styreenimonomeerit, kopolymeroidaan, jolloin keksinnön mukainen komonomeeri polymeroituu olennaisesti muiden monomeerien rinnalla sitoutuen samalla kemiallisesti kopolymeriin. Polymeroitava monomeeri kiinnittyy katalyytin aktiiviseen paikkaan esim. Zr-atomiin, mikä nopeuttaa polymeroitumista. Tällöin polymeeri kasvaa kopolymerin rakenneyksiköiden lisääntyessä. Kopolymerissa on tietyssä suhteessa erilaisia monomeerejä.

Kopolymeri voi olla esim. eteeni/-, propeeni/-, buteeni/- tai styreeni/E-vitamiinijohdannainen-kopolymeri. Luonnollisesti kopolymerointituote voi koostua useammasta kuin kahdesta monomeerilajista. Erilaisilla valmistusmenetelmillä ja eri monomeerien

suhteilla voidaan vaikuttaa kopolymerin ominaisuuksiin.

Keksinnön mukaisia kopolymeerejä voidaan käyttää joko sellaisenaan tai seoksena muiden polymeerien kanssa. Keksinnön mukaisella komonomeerillä stabiloitua kopolymeria voidaan käyttää esim. elintarviketeollisuuden pakkauskasvatina.

Keksinnön mukaisen E-vitamiinijohdannaisen tai sen kanssa analogisen yhdisteen etuna on sen kyky polymeroitua tyypillisissä polymerointiolosuhteissa hyvällä saannolla ja sen hyvä hapetuksen estokyky, jolloin sitä voidaan käyttää hapetuksen estoaineena polymeerejä valmistettaessa. Edelleen komonomeeri parantaa polymeerien adheesio-ominaisuuksia, esim. täyteaineisiin nähden.

Keksinnön mukaisen kopolymerin etuna on stabiloivan komonomeerin, so. stabilisaattorin, sitoutuminen kemiallisesti polymeerirakenteeseen polymeroinnin aikana, jolloin se jakautuu tasaisesti koko polymeeriin ja kemialliset sidokset estävät stabilisaattorin hävikin tuotteessa so. sen kulkeutumisen tuotteen pintaa kohden käytön aikana. Tällöin stabilisaattori ei kulkeudu esim. muovilla suojattuun elintarvikkeeseen, eikä näin ollen ihmiseen.

Keksinnön mukaisen kopolymerointimenetelmän etuna on metalloseenikatalyytin käyttömahdollisuus. Kyseinen katalyytti toimii polymerointiolosuhteissa muita tällä hetkellä tunnettuja katalyyttejä paremmin. Kyseistä metalloseenikatalyyttiä käytettäessä voidaan valmistaa syndiotaktisen rakenteen omaavaa polymeerituotetta, jolloin polymeerin sulamispiste on korkeampi.

Edelleen keksinnön mukaisen kopolymeroinnin etuna on stabiloinnin suorittaminen polymerointivaiheen aikana, so. stabilisaattori lisätään komonomeerinä polymerointituotteeseen olennaisesti polymeroinnin aikana, jolloin tuote on valmis sellaisenaan jatkoja-

lostukseen. Tällöin saatua tuotetta ei tarvitse uudelleen sulattaa ja johtaa ekstruuderiin. Näin säästetään myös ekstruuderin investointikustannukset, jotka saatavat olla kymmeniä jopa yli sata miljoonaa markkaa.

5 Keksintöä selostetaan seuraavassa yksityiskohtaisten sovellutusesimerkkien avulla viitaten oheisiin kuviin, joissa

kuva 1 esittää keksinnön mukaisen komonomeerin, 5-hydroksi-4,6,7-trimetyyli-3-(heks-5-enyyli)-bentsofuraanin massaspektrometrianalyysituloksia,

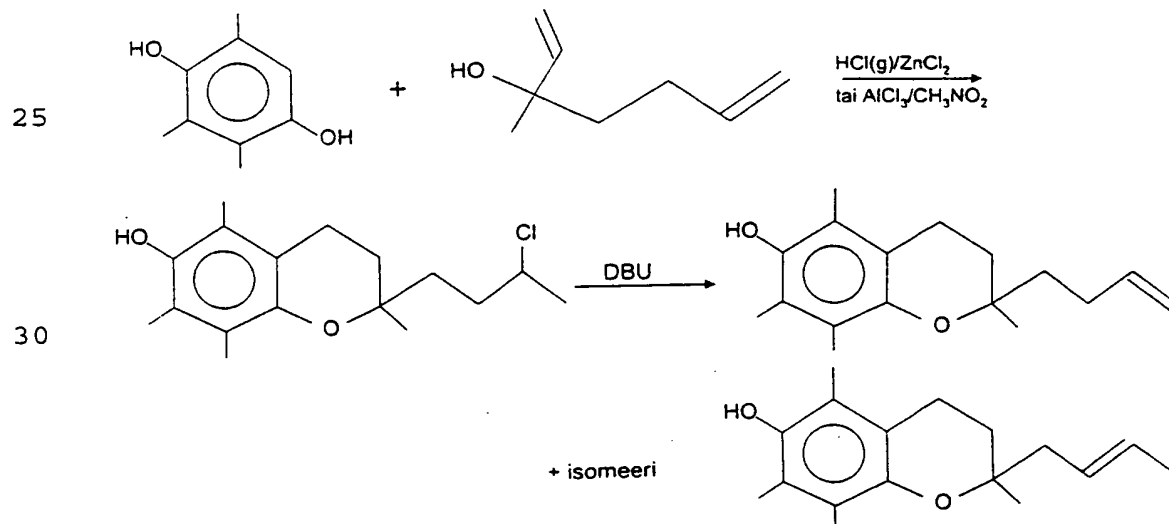
kuva 2 esittää keksinnön mukaisen komonomeerin, 5-hydroksi-4,6,7-trimetyyli-3-(heks-5-enyyli)-bentsofuraanin NMR-spektrometrianalyysituloksia,

kuva 3 esittää keksinnön mukaisen komonomeerin, 6-hydroksi-2,5,7,8-tetrametyyli-2-(but-3-enyyli)-kromaanin massaspektrometrianalyysituloksia ja

kuva 4 esittää keksinnön mukaisen komonomeerin, 6-hydroksi-2,5,7,8-tetrametyyli-2-(but-3-enyyli)-kromaanin NMR-spektrometrianalyysituloksia.

20

Esimerkki 1; 6-hydroksi-2,5,7,8-tetrametyyli-2-(but-3-enyyli)-kromaanin valmistus



35

3-metyylihept-1,6-dien-3-olin valmistus:

232 g (0,4 mol) vinyylimagnesiumkloridia THF:ssä lisättiin tipoittain liuosta, joka koostuu 35

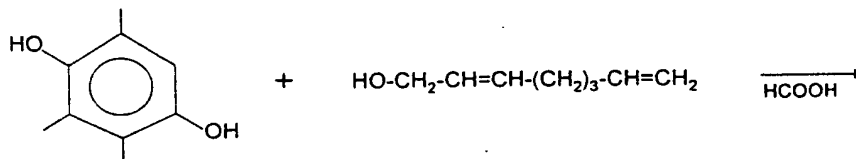
- g (0,36 mol) 5-hekseeni-2-onista 150 ml vedettömässä THF:ssä. Sen jälkeen kun reaktioseosta oli sekoitettu 20 h huoneen lämpötilassa, se kaadettiin varovaisesti 450 ml kylmään kyllästettyyn, vesipitoiseen NH_4Cl -liuokseen. Orgaaninen uutოს konsentroitiin ja uutettiin diklorometaanin kanssa, kuivattiin Na_2SO_4 avulla ja konsentroitiin. Jäännös tislattiin, jolloin saatiin 35,5 g (78%) 3-metyylihept-1,6-dien-3-olia; k.p. 45 °C/10 mmHg.
- 10 6-hydroksi-2,5,7,8-tetrametyyli-2-(4-kloro-butyyli)-kromaanin valmistus:
- Suspensiota, jossa oli 20 g (0,150 mol) vedetöntä AlCl_3 :a 200 ml diklorometaanissa, sekoitettiin 0 °C:ssa samalla, kun 25,8 g (0,42 mol) CH_3NO_2 :a lisättiin argon-suojakerroksen alaisuudessa. Sen jälkeen
- 15 kun seosta oli sekoitettu 10 min 0 °C:ssa 30,4 g (0,2 mol) trimetyylihydrokinonia lisättiin annoksina. Tuloksena saatu ruskea suspensio jäähdytettiin -20 C:een, ja liuos, joka koostuu 3-metyylihept-1,6-dien-
- 20 3-olistä 750 ml diklorometaanissa, lisättiin tipoit-tain 0,5 h aikana. Muodostuneen seoksen annettiin jäähtyä hitaasti huoneen lämpötilaan, ja sitä sekoitettiin yön yli, minkä jälkeen se kaadettiin jäähän/veteen. Orgaaninen kerros kerättiin talteen, pes-
- 25 tiin kaksi kertaa NaHCO_3 -liuoksella ja konsentroitiin, jolloin tuotokseksi saatiin 40 g raakatuotetta, joka sisälsi vähäisiä epäpuhtauksia. Raakatuote tislattiin, jolloin tuotokseksi saatiin 15 g (25 %) 6-hydroksi-
- 30 2,5,7,8-tetrametyyli-2-(4-klorobutyyli)-kromaanifraktiota vaaleanruskeana nesteenä, k.p. 180 °C/1 mmHg, joka kristallisoitiin yön yli jäähdyttimessä mp X °C. ^1H NMR: 1.22 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C(2)}$); 1.5(d, 3H, - CHClCH_3) 1.65 (m, 2H, $\text{ArCH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) 1.8 (m, 4H, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) 2.1, 2.12, 2.15 (3s, 9H, ArCH_3); 2.62 (t, 2H, CH_2Ar);
- 35 4.1 (m, 1H, CH) ja 4.23 (s, 1H, OH). ^{13}C NMR: 11.3, 11.8, 12.2, 20.7, 23.6, 25.2, 31.3, 34.4, 36.7, 59.1, 73.9, 117.1, 118.5, 121.1, 122.5, 144.7 ja 145.2.

6-hydroksi-2,5,7,8-tetrametyyli-2-(but-3-enyyli)-kromaanin valmistus:

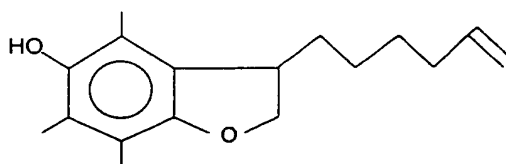
14,8 g (0,05 mol) 6-hydroksi-2,5,7,8-tetrametyyli-2-(4-klorobutyyli)-kromaania lisättiin
 5 36,3 g (0,24 mol) 1,8-diatsabisyklo(5.4.0)undec-7-
 eenia (DBU) ja liuos lämmitettiin 120 °C:een ja sitä
 sekoitettiin 20 h ajan. Sen jälkeen reaktioseoksen an-
 nettiin jäähtyä huoneen lämpötilaan, se kaadettiin 350
 ml diklorometaaniin ja pestiin toistuvasti laimenne-
 10 tulla HCl:llä. Orgaaninen kerros konsentroitiin, jol-
 loin tuotokseksi saatiin 10,2 g raakatuotetta, joka
 oli vapaa DBU:sta. Lisäksi materiaali puhdistettiin
 tislaamalla, jolloin tulokseksi saatiin 5 g (38 %) 6-
 hydroksi-2,5,7,8-tetrametyyli-2-(but-3-enyyli)-kromaa-
 15 nia; k.p. 154 °C/1mmHg.

Esimerkki 2; 5-hydroksi-4,6,7-trimetyyli-3-(heks-5-enyyli)-bentsofuraanin valmistus

20



25



30

Trimetyylihydrokinoni (23,7 g) ja 2,7-
 oktadien-1-oli (19,7 g) punnittiin reaktioastiaan, ja
 seokseen lisättiin 50 ml muurahaishappoa. Seoksen läm-
 pötilaa nostettiin muurahaishapon kiehumispisteeseen,
 ja reaktion annettiin jatkua kolme tuntia. Reaktioseos
 35 kaadettiin 150 ml jää-vesiseokseen, ja orgaaninen faa-
 si otettiin talteen dietyylieetteriin. Orgaaninen liu-
 otin haihdutettiin, ja jäännökseen lisättiin 100 ml

metanolia ja 1 ml suolahappoa. Reaktioseos hydrolysoitiin metanolin kiehumispisteessä 30 min ajan, jonka jälkeen liuotin haihdutettiin seoksesta. Seos liuotettiin dietyylieetteriin, ja orgaaninen faasi pestiin

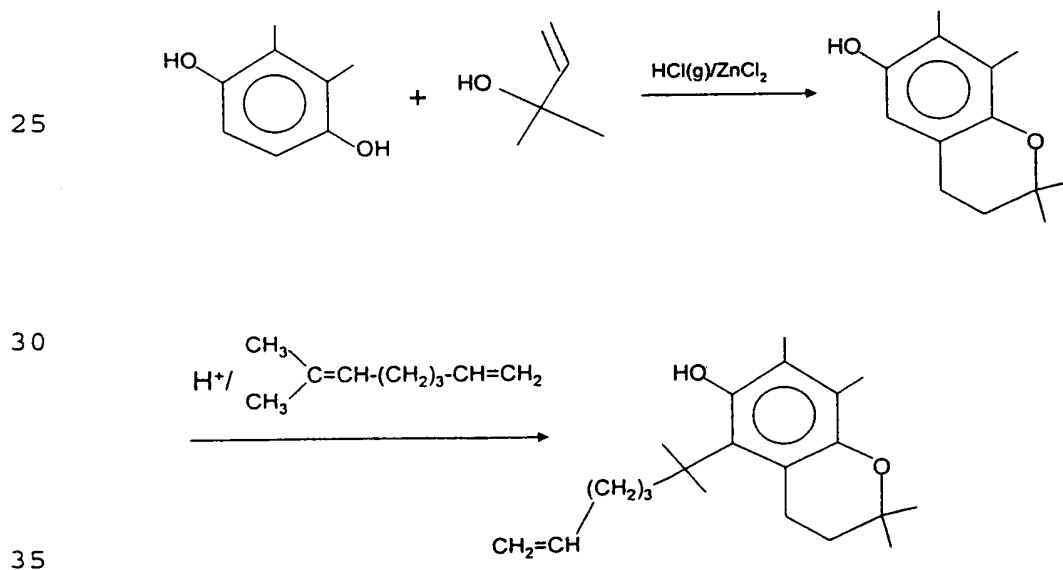
5 kaksi kertaa natriumvetykarbonaatilla ja viisi kertaa tislattulla vedellä. Dietyylieetteri haihdutettiin. Tässä vaiheessa saanto oli 48,0 g. Seokseen lisättiin n-heksaania ja seosta sekoitettiin heksaanin kiehumispisteessä 30 min ajan, jonka jälkeen seoksen annettiin

10 jäähtyä huoneenlämpötilaan. Heksaaniin liukenematon osa, joka koostui pääasiassa reagoimattomasta trimetyylihydrokinonista ja tuotteesta, erotettiin seoksesta suodattamalla. Kiinteä osa liuotettiin pieneen määrään etanolia ja saostettiin lisäämällä liuokseen vettä, jonka jälkeen tuote (7,5 g) erotettiin suodattamalla. Sen jälkeen tuote identifioitiin massaspektrometri- (kuva 1) ja NMR-spektrometrianalyysien (kuva 2) perusteella

15 5-hydroksi-4,6,7-trimetyyli-3-(heks-5-enyyli)-bentsofuraaniksi.

20

Esimerkki 3; 6-hydroksi-2,2,7,8-tetrametyyli-5-(1,1-dimetyyli-heks-5-enyyli)-kromaanin valmistus



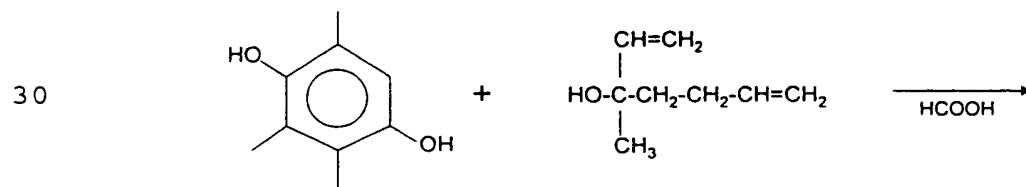
Dimetyylihydrokinoni ja muurahaishappo sekoitettiin keskenään, ja reaktioseokseen lisättiin vähi-

tellen tunnin ajan 3-metyyli-2-buten-3-olia. Seoksen annettiin reagoida 2 h ajan muurahaishapon kiehumispisteessä, jonka jälkeen reaktio keskeytettiin lisäämällä seokseen jää-vesiseosta. Orgaaninen faasi otettiin
 5 talteen dietyylieetteriin ja pestiin useaan otteeseen vedellä. Orgaaninen faasi haihdutettiin ja jäännökseen lisättiin 75 ml metanolia ja 1 ml väkevöityä suolahappoa, jonka jälkeen seosta hydrolysoitiin puolen tunnin ajan metanolin kiehumispisteessä. Metanoli haihdutettiin,
 10 ja jäännös liuotettiin dietyylieetteriin, joka pestiin vuorotellen kahteen kertaan natriumvetykarbonaatilla ja viiteen kertaan vedellä. Dietyylieetteri haihdutettiin ja, jäännös tislattiin tyhjiössä. Väli-
 tuote (1,25 g), 6-hydroksi-2,2,7,8-tetrametyyli-
 15 kromaani, otettiin talteen seuraavissa olosuhteissa: $p = 0,2$ mbar ja $T = 110 - 120$ °C.

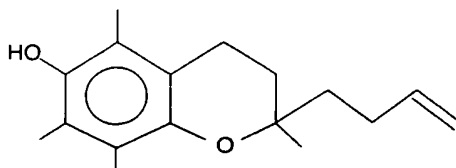
6-hydroksi-2,2,7,8-tetrametyylikromaani ja 7-metyyli-1,6-oktadieeni sekoitettiin keskenään. Reaktioliuosta lämmitettiin, jonka jälkeen siihen lisättiin happokatalysaattoria. Seoksen annettiin reagoida
 20 vuorokauden ajan, ja tuote, 6-hydroksi-2,2,7,8-tetrametyyli-5-(1,1-dimetyyli-heks-5-enyyli)-kromaani, erotettiin tavanomaisella tavalla ja puhdistettiin tislamalla.

25

Esimerkki 4; 6-hydroksi-2,5,7,8-tetrametyyli-2-(but-3-enyyli)-kromaanin valmistus



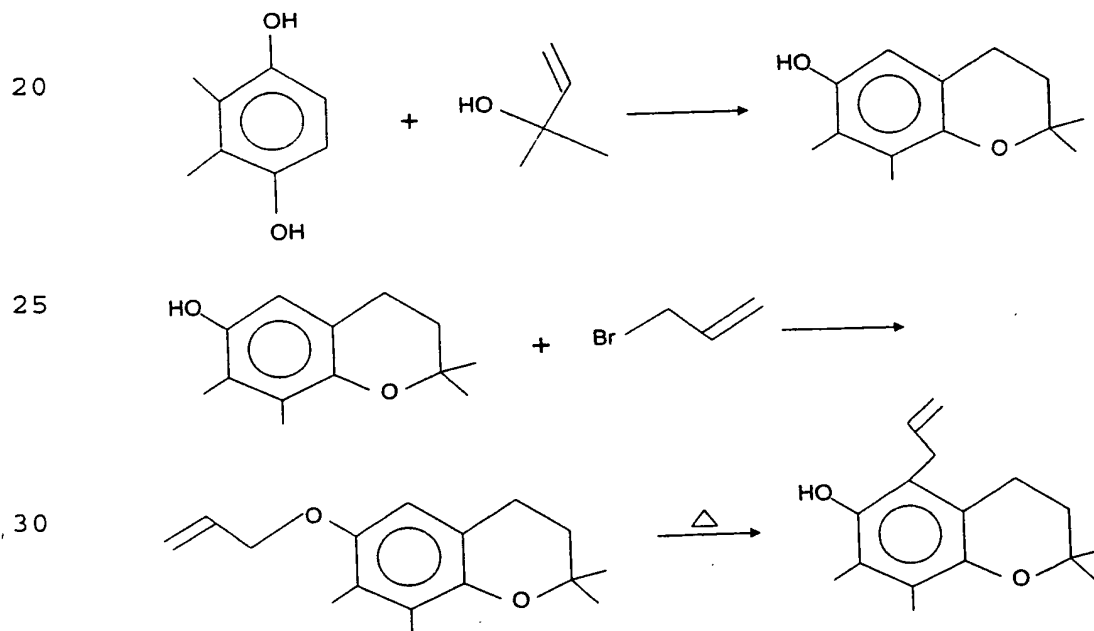
35



1,02 g trimetyylihydrokinonia, 0,844 g 3-hydroksi-3-metyyli-1,6-heptadieeniä ja 10 ml muurahaishappoa (98 %) lisättiin 50 ml reaktioastiaan. Lämpötilaa nostettiin muurahaishapon kiehumispisteeseen, jossa reaktion annettiin jatkua 2 h 50 min. Reaktio keskeytettiin kaatamalla seos jää-vesiseokseen, jonka jälkeen orgaaninen faasi otettiin talteen ja pestiin tavanomaiseen tapaan. Tuotteesta erotettiin ensin heksaaniiin liukenemattomat osat ja sen jälkeen tuote liuotettiin etanoliin, saostettiin vedellä ja pestiin heksaanilla ja dietyylieetterillä. Saanto oli 1,3 g. Tuote identifioitiin 6-hydroksi-2,5,7,8-tetrametyyli-2-(but-3-enyyli)-kromaaniksi massaspektrometri- (kuva 3) ja NMR-spektrometrianalyysien (kuva 4) avulla.

15

Esimerkki 5; 6-hydroksi-2,2,7,8-tetrametyyli-5-(prop-2-enyyli)-kromaanin valmistus



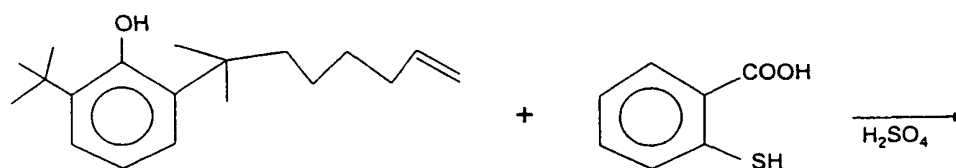
Dimetyylihydrokinoni ja muurahaishappo sekoi-
tettiin keskenään, ja reaktioseokseen lisättiin vähitellen tunnin ajan 3-metyyli-3-buten-2-olia. Seoksen annettiin reagoida 2 h ajan muurahaishapon kiehumispis-

teessä, jonka jälkeen reaktio keskeytettiin lisäämällä seokseen jää-vesiseosta. Orgaaninen faasi otettiin talteen dietyylieetteriin ja pestiin useaan otteeseen vedellä. Orgaaninen faasi haihdutettiin ja jäännökseen
 5 lisättiin 75 ml metanolia ja 1 ml väkevöityä suolahappoa, jonka jälkeen seosta hydrolysoitiin puolen tunnin ajan metanolin kiehumispisteessä. Metanoli haihdutettiin, ja jäännös liuotettiin dietyylieetteriin, joka pestiin vuorotellen kahteen kertaan natriumvetykarbonaatilla ja viiteen kertaan vedellä. Dietyylieetteri
 10 haihdutettiin, ja jäännös tislattiin tyhjiössä. Väli­tuote (1,25 g), 6-hydroksi-2,2,7,8-tetrametyyli­kromaani, otettiin talteen seuraavissa olosuhteissa: $p = 0,2$ mbar ja $T = 110 - 120$ °C.

15 Välituote (0,5 g) liuotettiin 10 ml asetoniin. K_2CO_3 (0,37 g) lisättiin asteittain ja sekoitusta jatkettiin 30 min, jonka jälkeen C_3H_5Br (0,33 g) lisät­tiin asteittain. Reaktion aikana käytettiin palautus­jäähdytintä. Lopullinen tuote, 6-hydroksi-2,2,7,8-
 20 tetrametyyli-5-(prop-2-enyyli)-kromaani, aikaansaatiin lämmittämällä seosta 48 h. Tuote erotettiin seoksesta kolonnikromatografisesti.

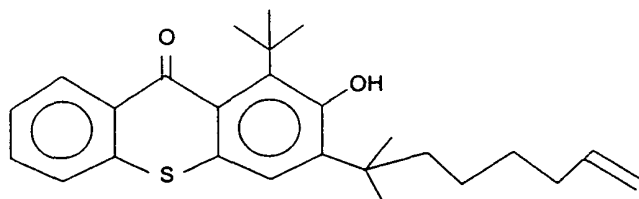
Esimerkki 6; Hydroksitioksantonin valmistus

25



30

35



Hykroksitioksanitoonijohdannainen valmistettiin 6-tert-butyyl-2-(1,1-dimetyylihept-6-enyyli)-fenolista, joka voidaan valmistaa esim. patentin PCT/FI95/00196 mukaisesti, ja tiosalisyylihaposta siinänsä tunnetulla tavalla.

Esimerkki 7; kopolymerointi

Polymerointikokeessa tutkittiin 6-hydroksi-
10 2,5,7,8-tetrametyyli-2-(but-3-enyyli)-kromaanin ja propeenin kopolymerointia metalloseenikatalyytin läsnäollessa. Metalloseenikatalyytti koostui π -syklopentadienyylisiirtymämetallista ja alumoksaanista.

π -syklopentadienyylisiirtymämetallin ja alu-
15 moksaanin sekä komonomeerin käsittely suoritettiin typpikaapissa, jossa oli alle 2 ppm happea ja alle 5 ppm vettä. Polymerointi suoritettiin turbiinisekoittimella varustetussa autoklaavissa. Reaktiolämpötila säädettiin 0,3 °C tarkkuudella.

20 Kuiva autoklaavi evakuoitiin ja huuhdeltiin typellä. Tämä toistettiin kolme kertaa. Ensimmäinen erä tislattua tolueenia syötettiin reaktoriin typpiylipaineen avulla. 5 mg ansa-metalloseenikatalyyttiä liuotettiin toiseen erään MAO/tolueeniliuosta ja esi-
25 aktivoitiin antamalla niiden olla vuorovaikutuksessa keskenään huoneenlämpötilassa 5 min ajan.

Katalyytti/aktivaattoriseos syötettiin reaktoriin. Esipolymerointi käynnistettiin lisäämällä propeenimonomeeria. 3 min kuluttua lisättiin tolueeniin
30 laimennettua komonomeeria propeenikaasun avulla, kunnes propeenin osapaine saavutti 2 bar. Polymerointiaktiivisuutta seurattiin mittaamalla propeenin kulutusta, kun reaktorin kokonaispaine pidettiin vakiona lisäämällä kaasumaista propeenia jatkuvasti. 30 min ku-
35 luttua polymerointi keskeytettiin lopettamalla propeenin syöttö ja lisäämällä 100 ml metanolia. Polyolefiini suodatettiin ja katalyyttijäännökset poistettiin

käsittelemällä tuote, so. kopolymeeri, 1 % metanoli/HCl-liuoksella. Tuote pestiin etanolilla kaksi kertaa, kuivattiin vakuuissa 50 °C lämpötilassa ja punnittiin. Kopolymeeriä saatiin talteen 3 g. Kopolymeeri uutettiin Soxhlet -laitteella ennen kuin määritettiin sitoutuneen stabilisaattorin pitoisuus. Polymerointikokeen tulokset on esitetty taulukossa 1.

Taulukosta 1 nähdään, että OIT-lämpötila nousee komonomeeripitoisuuden kasvaessa, mikä on osoituksena stabilisaattorin vaikutuksesta. Edelleen taulukosta 1 nähdään, että tuotteen kristallisuus vähenee korkeammilla kopolymeeripitoisuuksilla, mikä osoittaa komonomeerin olevan kemiallisesti sidoksissa muuhun polymeeriin.

Taulukko 1; 6-hydroksi-2,5,7,8-tetrametyyli-2-(but-3-enyyli)-kromaanin ja propeenin kopolymeroinnin tulokset

Koe	Stabilisaattori	Zr μmol/l	Al mmol/l	Stab/ Zr Mol/ Mol	Stab/ Al Mol/ mol	T _m °C	Crys %	Tuote kg/mol Zr h atm	OIT
1	-	42	126	-	-	128,4	73,4	5644	210
2	+	44	132	120	0,040	129,1	69,7	3984	229
3	+	44	132	120	0,040	131,0	64,6	3590	230
4	+	44	132	265	0,086	127,2	56,0	2510	244
5	+	44	132	356	0,120	129,0	58,2	2943	248

20

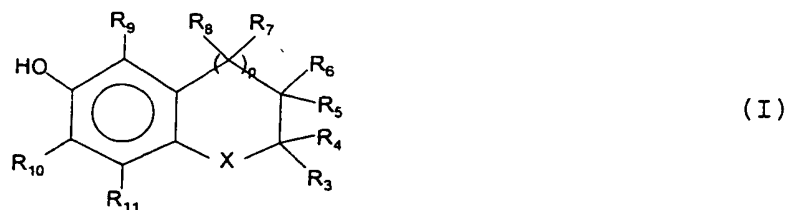
Keksinnön mukainen E-vitamiinijohdannainen tai sen kanssa analoginen yhdiste soveltuu käytettäväksi erilaisissa sovelluksissa, esim. minkälaisen tahansa kopolymeerin valmistamiseen. Edelleen keksinnön mukainen kopolymeeri soveltuu erilaisina sovelluksina käytettäväksi missä tahansa käyttötarkoituksessa.

25

Keksinnön sovellukset eivät rajoitu esitettyihin esimerkkeihin, vaan ne voivat vaihdella oheisten patenttivaatimusten puitteissa.

PATENTTIVAATIMUKSET

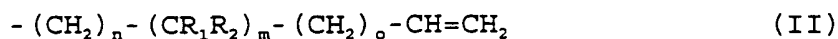
1. E-vitamiinijohdannainen tai sen kanssa analoginen yhdiste, jolla on kaava (I)



10

jossa X on happi- tai rikkiatomi, p on kokonaisluku 0 tai 1 ja $R_3 - R_{11}$ ovat samoja tai erilaisia ryhmiä valittuna joukosta vety, C_{1-6} alkyyli tai α -alkeeni, jolla on kaava (II)

15



jossa n, m ja o ovat toisistaan riippumatta kokonaislukuja 0 - 4 ja R_1 ja R_2 ovat samoja tai erilaisia ryhmiä valittuna joukosta vety tai C_{1-6} alkyyli tai C_{1-6} alkeeni, jotka voivat olla substituoituja aromaattisella renkaalla,

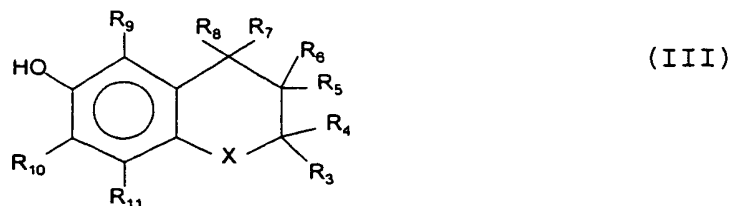
20

tai R_7 ja R_8 ovat yhdessä happiatomi ja/tai R_4 ja R_5 ja/tai R_{10} ja R_{11} muodostavat yhdessä hiiliatomien kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, bentseenirenkaan, joka voi olla substituoitu ryhmällä valittuna joukosta vety, C_{1-6} alkyyli tai α -alkeeni.

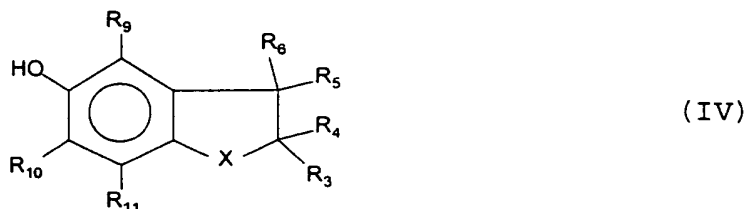
25

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen johdannainen, tunnettu siitä, että sillä on kaava (III)

30

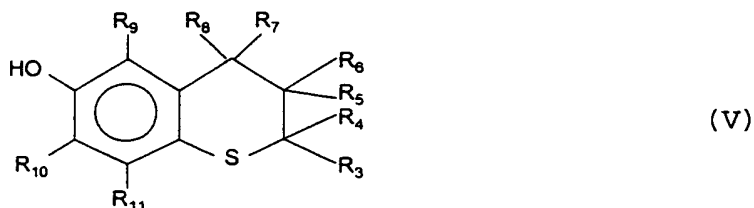


tai kaava (IV)



jossa X on happi- tai rikkiatomi ja $R_3 - R_{11}$ ovat samoja tai erilaisia ryhmiä valittuna joukosta vety, C_{1-6} alkyyli tai α -alkeeni, jolla on kaava (II).

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen johdannainen, t u n n e t t u siitä, että sillä on kaava (V)



jossa $R_3 - R_{11}$ ovat samoja tai erilaisia ryhmiä valittuna joukosta vety, C_{1-6} alkyyli tai α -alkeeni, jolla on kaava (II),

tai R_7 ja R_8 ovat yhdessä happiatomi ja/tai R_4 ja R_5 ja/tai R_{10} ja R_{11} muodostavat yhdessä hiiliatomin kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, bentseenirenkaan, joka voi olla substituoitu ryhmällä valittuna joukosta vety, C_{1-6} alkyyli tai α -alkeeni.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen johdannainen, t u n n e t t u siitä, että toinen ryhmistä R_3 ja R_4 tai toinen ryhmistä R_5 ja R_6 on vety tai C_{1-6} alkyyli ja toinen kaavan (II) mukainen α -alkeeni ja $R_7 - R_{11}$ ovat vetyjä tai C_{1-6} alkyyyleja.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1, 2 tai 4 mukainen johdannainen, t u n n e t t u siitä, että $m + n + o$ on kokonaisluku 1 - 6, ja R_1 ja R_2 ovat vetyjä.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1, 2 tai 4 - 5 mukainen johdannainen, t u n n e t t u siitä, että

sillä on kaava (III), jossa X on happi, toinen ryhmistä R_3 ja R_4 on metyyliryhmä ja toinen on kaavan (II) mukainen α -alkeeni, jossa $m + n + o$ on 1 tai 2, ja $R_1 - R_2$ ja $R_5 - R_8$ ovat vetyjä ja $R_9 - R_{11}$ ovat metyyliryhmiä.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 1, 2 tai 4 - 5 mukainen johdannainen, t u n n e t t u siitä, että sillä on kaava (IV), jossa X on happi, $R_1 - R_4$ ovat vetyjä, toinen ryhmistä R_5 ja R_6 on vety ja toinen on kaavan (II) mukainen α -alkeeni, jossa $m + n + o$ on 4, ja $R_9 - R_{11}$ ovat metyyliryhmiä.

8. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen johdannainen, t u n n e t t u siitä, että yksi ryhmistä $R_9 - R_{11}$ on kaavan (II) mukainen α -alkeeni ja kaksi ryhmistä ovat vetyjä tai C_{1-6} alkyyleja, ja $R_3 - R_8$ ovat vetyjä tai C_{1-6} alkyyleja.

9. Jonkin patenttivaatimuksista 1, 2 tai 8 mukainen johdannainen, t u n n e t t u siitä, että R_{10} ja R_{11} ovat vetyjä tai C_{1-6} alkyyleja, R_9 on kaavan (II) mukainen α -alkeeni, jossa n on 0 tai 1, m on 0 tai 1 ja o on kokonaisluku 1 - 4 ja $R_1 - R_2$ ovat vetyjä tai C_{1-6} alkyyleja.

10. Jonkin patenttivaatimuksista 1, 2 tai 8 - 9 mukainen johdannainen, t u n n e t t u siitä, että sillä on kaava (III), jossa X on happi, $R_1 - R_4$ ja $R_{10} - R_{11}$ ovat metyyliryhmiä, $R_5 - R_8$ ovat vetyjä ja R_9 on kaavan (II) mukainen α -alkeeni, jossa n on 0, m on 1 ja o on 3.

11. Jonkin patenttivaatimuksista 1, 2 tai 8 - 9 mukainen johdannainen, t u n n e t t u siitä, että sillä on kaava (III), jossa X on happi, $R_3 - R_4$ ja $R_{10} - R_{11}$ ovat metyyliryhmiä, $R_5 - R_8$ ovat vetyjä ja R_9 on kaavan (II) mukainen α -alkeeni, jossa m on 0 ja $o + n$ on 1.

12. Patenttivaatimuksen 1 tai 3 mukainen johdannainen, t u n n e t t u siitä, että yksi ryhmistä $R_9 - R_{11}$ on kaavan (II) mukainen α -alkeeni ja muut ryhmis-

tä ovat vetyjä tai C_{1-6} alkyyileja, ja $R_3 - R_8$ ovat vetyjä tai C_{1-6} alkyyileja tai R_7 ja R_8 ovat yhdessä happiatomi ja/tai R_4 ja R_5 muodostavat yhdessä hiiliatomien kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, bentseenirenkaan.

5 13. Jonkin patenttivaatimuksista 1, 3 tai 12 mukainen johdannainen, t u n n e t t u siitä, että R_{10} on kaavan (II) mukainen α -alkeeni, jossa n on 0 tai 1, m on 0 tai 1 ja o on kokonaisluku 1 - 4 ja R_1 ja R_2 ovat metyyliiryhmiä, R_9 on C_{1-6} alkyyli, R_{11} on vety, R_7 ja
10 R_8 ovat yhdessä happiatomi ja R_4 ja R_5 muodostavat yhdessä hiiliatomien kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, bentseenirenkaan.

 14. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 13 mukainen johdannainen, t u n n e t t u siitä, että se on
15 6-hydroksi-2,5,7,8-tetrametyyli-2-(but-3-enyyli)-kromaani, 6-hydroksi-2,5,7,8-tetrametyyli-2-(prop-2-enyyli)-kromaani, 6-hydroksi-2,2,7,8-tetrametyyli-5-(1,1-dimetyyli-heks-5-enyyli)-kromaani, 6-hydroksi-2,2,7,8-tetrametyyli-5-(prop-2-enyyli)-kromaani, 5-
20 hydroksi-4,6,7-trimetyyli-3-(heks-5-enyyli)-bentsofu-raani tai hydroksitioksantoonijohdannainen.

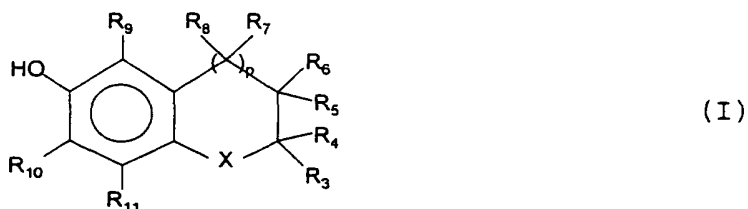
 15. Menetelmä E-vitamiinijohdannaisen tai sen kanssa analogisen yhdisteen, jolla on kaava (I) valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että
25 (A) annetaan hydrokinonijohdannaisen reagoida sopivan tyydyttymättömän alkoholin tai tiolin kanssa tai
(B) annetaan hydrokinonijohdannaisen reagoida sopivan tyydyttymättömän alkoholin tai tiolin kanssa ja liitetään α -alkyleeni muodostuneeseen fuusioituneeseen heterosyklisohdannaiseen.
30

 16. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen E-vitamiinijohdannaisen tai sen kanssa analogisen yhdisteen käyttö stabiloivana komonomeerinä stabiloidun kopolymerin valmistamiseksi.

35 17. Stabiloitu kopolymeeri, johon kuuluu ainakin yksi monomeerilaji, joka on olefiini ja/tai syklinen ja/tai aromaattinen α -alkeeniketjun sisältävä

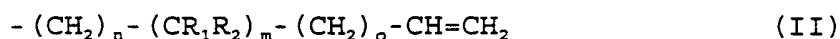
yhdiste, ja stabiloiva komonomeeri, t u n n e t t u
siitä, että komonomeerinä on E-vitamiinijohdannainen
tai sen kanssa analoginen yhdiste, jolla on kaava (I)

5



10

jossa X on happi- tai rikkiatomi, p on koko-
naisluku 0 tai 1 ja $R_1 - R_{11}$ ovat samoja tai erilaisia
ryhmiä valittuna joukosta vety, C_{1-6} alkyyli tai α -
15 alkeeni, jolla on kaava (II)

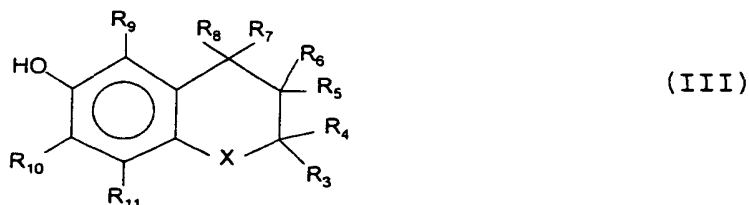


jossa n, m ja o ovat toisistaan riippumatta
20 kokonaislukuja 0 - 4 ja R_1 ja R_2 ovat samoja tai eri-
laisia ryhmiä valittuna joukosta vety tai C_{1-6} alkyyli
tai C_{1-6} alkeeni, jotka voivat olla substituoituja aro-
maattisella renkaalla,

25 tai R_7 ja R_8 ovat yhdessä happiatomi ja/tai R_4
ja R_5 ja/tai R_{10} ja R_{11} muodostavat yhdessä hiiliatomien
kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, bentseenirenkaan,
joka voi olla substituoitu ryhmällä valittuna joukosta
vety, C_{1-6} alkyyli tai α -alkeeni.

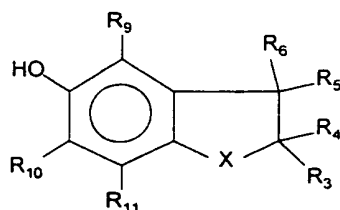
30 18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen stabiloii-
tu kopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että komonomee-
rillä on kaava (III)

35



tai kaava (IV)

5

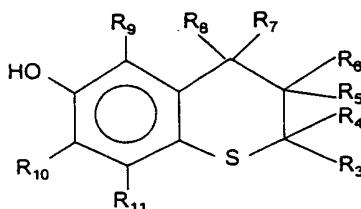


(IV)

jossa X on happi- tai rikkiatomi ja $R_3 - R_{11}$ ovat samoja tai erilaisia ryhmiä valittuna joukosta vety, C_{1-6} alkyyli tai α -alkeeni, jolla on kaava (II).

19. Patenttivaatimuksen 17 mukainen stabiloitu kopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että komonomeerillä on kaava (V)

15



(V)

20 jossa $R_3 - R_{11}$ ovat samoja tai erilaisia ryhmiä valittuna joukosta vety, C_{1-6} alkyyli tai α -alkeeni, jolla on kaava (II),

25 tai R_7 ja R_8 ovat yhdessä happiatomi ja/tai R_4 ja R_5 ja/tai R_{10} ja R_{11} muodostavat yhdessä hiiliatomien kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, bentseenirenkaan, joka voi olla substituoitu ryhmillä valittuna joukosta vety, C_{1-6} alkyyli tai α -alkeeni.

30 20. Jonkin patenttivaatimuksista 17 - 19 mukainen stabiloitu kopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että olefiini on eteeni, propeeni, buteeni ja/tai penteeni.

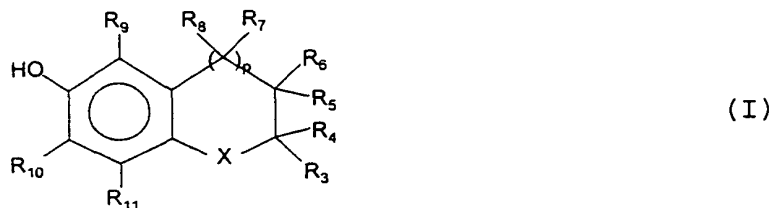
21. Jonkin patenttivaatimuksista 17 - 20 mukainen stabiloitu kopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että aromaattinen yhdiste on styreeni.

35 22. Jonkin patenttivaatimuksista 17 - 21 mukainen stabiloitu kopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että kopolymeeri koostuu yhdestä olefiini- tai sty-

reenimonomeeristä ja kaavan (III), (IV) tai (V) mukaisesta komonomeeristä.

23. Jonkin patenttivaatimuksista 17 - 22 mukainen stabiloitu kopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että kopolymeerillä on olennaisesti säännöllinen rakenne.

24. Menetelmä stabiloidun kopolymerin valmistamiseksi, jossa kopolymeroidaan ainakin yhtä monomeerilajia, joka on olefiini ja/tai syklinen ja/tai aromaattinen α -alkeeniketjun sisältävä yhdiste, ja stabiloivaa komonomeeriä katalyytin läsnäollessa sitänsä tunnetulla polymerointitekniikalla, t u n n e t t u siitä, että komonomeerina käytetään E-vitamiinijohdannaisista tai sen kanssa analogista yhdistettä, jolla on kaava (I)



jossa X on happi- tai rikkiatomi, p on kokonaisluku 0 tai 1 ja $R_3 - R_{11}$ ovat samoja tai erilaisia ryhmiä valittuna joukosta vety, C_{1-6} alkyyli tai α -alkeeni, jolla on kaava (II)



jossa n, m ja o ovat toisistaan riippumatta kokonaislukuja 0 - 4 ja R_1 ja R_2 ovat samoja tai erilaisia ryhmiä valittuna joukosta vety tai C_{1-6} alkyyli tai C_{1-6} alkeeni, jotka voivat olla substituoituja aromaattisella renkaalla,

tai R_7 ja R_8 ovat yhdessä happiatomi ja/tai R_4 ja R_5 ja/tai R_{10} ja R_{11} muodostavat yhdessä hiiliatomien

kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, bentseenirenkaan, joka voi olla substituoitu ryhmällä valittuna joukosta vety, C_{1-6} alkyyli tai α -alkeeni.

5 25. Patenttivaatimuksen 24 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komonomeerinä käytetään kaavan (III), (IV) tai (V) mukaista komonomeeriä.

26. Patenttivaatimuksen 24 tai 25 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kopolymeroinnissa käytetään metalloseenikatalyyttiä tai sen joh-
10 dannaista.

27. Jonkin patenttivaatimuksista 24 - 26 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kopolymeroinnissa käytettävä katalyytti sisältää π -syklopentadienyylisiirtymämetalliyhdistettä ja alumok-
15 saaniyhdistettä.

28. Jonkin patenttivaatimuksista 24 - 27 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kopolymeroinnissa käytettävä katalyytti sisältää π -syklopentadienyylisiirtymämetalliyhdistettä ja booria
20 sisältävää yhdistettä.

29. Jonkin patenttivaatimuksista 24 - 28 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komonomeeri on kompleksoitu katalyyttiin.

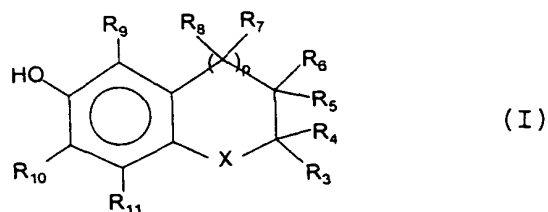
30. Jonkin patenttivaatimuksista 24 - 29 mu-
25 kainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että olefiini on eteeni, propeenii, buteeni ja/tai penteeni.

31. Jonkin patenttivaatimuksista 24 - 30 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aro-
maattinen yhdiste on styreeni.

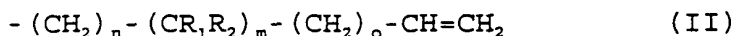
30 32. Jonkin patenttivaatimuksista 24 - 31 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyme-
rointiprosessiin syötettävä monomeerin ja stabiloivan komonomeerin määrä on tarkoin määrätty.

(57) TIIVISTELMÄ

Keksinnön kohteena on E-vitamiinijohdannainen tai sen kanssa analoginen yhdiste, jolla on kaava (I)



jossa X on happi- tai rikkiatomi, p on kokonaisluku 0 tai 1 ja R₃ - R₁₁ ovat samoja tai erilaisia ryhmiä valittuna joukosta vety, C₁₋₆alkyyli tai α-alkeeni, jolla on kaava (II)



jossa n, m ja o ovat toisistaan riippumatta kokonaislukuja 0 - 4 ja R₁ ja R₂ ovat samoja tai erilaisia ryhmiä valittuna joukosta vety tai C₁₋₆alkyyli tai C₁₋₆alkeeni, jotka voivat olla substituoituja aromaattisella renkaalla,

tai R₇ ja R₈ ovat yhdessä happiatomi ja/tai R₄ ja R₅ ja/tai R₁₀ ja R₁₁ muodostavat yhdessä hiiliatomien kanssa, johon ne ovat sitoutuneet, bentseenirenkaan, joka voi olla substituoitu ryhmällä valittuna joukosta vety, C₁₋₆alkyyli tai α-alkeeni. Keksinnön kohteena on myös kaavan (I) mukaisen johdannaisen käyttö stabilovana komonomeerinä, sekä stabiloitu kopolymeeri ja stabiloidun kopolymeerin valmistusmenetelmä.